

JP 8-20671

published on January 23, 1996

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20671

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/02	K C J			
C 0 1 B 35/04		C		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-157306	(71) 出願人	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月8日	(72) 発明者	田坂 多希雄 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社徳島研究所内
		(72) 発明者	門出 宏之 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社徳島研究所内
		(74) 代理人	弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 電子部品用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、電気・電子機器の回路基板材料として要求度の高い低比誘電率、低誘電正接、高耐熱性及び高機械的強度を兼備した電子部品用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の電子部品用樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に一般式 $a A_x O_y \cdot b B_z O$ 、(ここで、 $1 \leq a \leq 9$ 、 $1 \leq b \leq 9$ 、AはII価又はIII価の元素、 $x = y = 1$ 又は $x = 2$ 、 $y = 3$) で示される組成からなるウイスキーを、該樹脂及びウイスキーの合計重量を基準にして5~60%の割合で配合してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に一般式

$a A_x O_y \cdot b B_z O$, (ここで、 $1 \leq a \leq 9$ 、 $1 \leq b \leq 9$ 、AはII価又はIII価の元素、 $x = y = 1$ 又は $x = 2$ 、 $y = 3$)で示される組成からなるウイスキーを、該樹脂及びウイスキーの合計重量を基準にして5~60%の割合で配合してなることを特徴とする電子部品用樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン、5-メチルベンテン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、耐熱性ABS樹脂、耐熱性ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、芳香族ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂、熱溶融性フッ素樹脂及び熱可塑性ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の電子部品用樹脂組成物。

【請求項3】 熱硬化性樹脂がトリアジン系樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の電子部品用樹脂組成物。

【請求項4】 一般式 $a A_x O_y \cdot b B_z O$ で示されるウイスキーが式 $9 Al_2 O_3 \cdot 2 B_2 O_3$ 、もしくは $2 Al_2 O_3 \cdot B_2 O_3$ で示されるホウ酸アルミニウム又は式 $2 MgO \cdot B_2 O_3$ で示されるホウ酸マグネシウムであり、ウイスキー形状として繊維径0.05~5 μm 、繊維長2~100 μm のものを、1種又は2種混合使用することを特徴とする請求項1~3に記載の電子部品用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品用樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、低比誘電率、低誘電正接、高耐熱性及び高機械的強度を兼備し、電気・電子機器の回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として好適な樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】電子・電気機器の回路基板材料には、比誘電率や誘電正接等の誘電特性が低く、耐熱性や機械的強度等の物理的特性に優れることが要求される。

【0003】比誘電率(ϵ)とは誘電体内の分極の程度を示すパラメーターであり、比誘電率が高い程電気信号の伝播遅延が大きくなる($T_d = 3.33\sqrt{\epsilon}$ 、 T_d : 電気信号の伝播遅延時間)。従って、電気信号の伝播速度を高め、高速演算を可能にするためには、比誘電率は低い方が好ましい。誘電正接($\tan \delta$)とは、誘電体内を伝播する電気信号が熱に変換されて失われる量を表すパラメーターであり、誘電正接が低い程電気信号の損

失が少なくなり、信号伝達率が向上する。

【0004】従来回路基板材料としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸、硬化させて作成された通称ガラエポ基板が一般的に用いられてきたが、例えば、1MHz、25℃における該基板の比誘電率は4.5~5.5と高く、誘電正接も0.020~0.035と大きいので、特にMHz帯域以上の高周波域における信号の伝達速度及び伝達率は満足できるものではない。

【0005】最近、合成樹脂の易成形性に着目し、これを電気・電子部品の材料とすることが検討されている。合成樹脂の中には、高周波用の回路基板材料に適した比誘電率や誘電正接を有しているものもあるが、総じて耐熱性や機械的強度が不十分であり、実使用には耐え得ない。

【0006】耐熱性や機械的強度等の改良を目的として、電気・電子部品用の合成樹脂に各種ウイスキーや繊維状物等の強化繊維を添加することは、一般に行なわれている。例えば、特開平3-35585号公報によれば、ガラス繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の強化繊維が提案されている。

【0007】しかしながら、ガラス繊維を合成樹脂に添加すると、比誘電率の上昇は比較的小さく抑えられるものの、誘電正接が著しく増大する。また、ガラス繊維は繊維径5~15 μm と太く、繊維長100 μm 以上と長いため、成形品の表面平滑性が損なわれ、該成形品の表面に微細回路をメッキするのが困難になり、更にワイヤーボンダーで金線を接続する時に、ワイヤーボンダーの先端部を痛める等の不都合が生じる。

【0008】一方、チタン酸カリウムウイスキーは、繊維径0.05~2 μm 、繊維長2~50 μm とマイクロな繊維であり、耐熱性や機械的強度の向上、線膨脹係数の低下等には有効であるが、比誘電率及び誘電正接を著しく上昇させ、特に高周波域での信号伝達速度の遅延、伝達率の低下をもたらす。しかも、該ウイスキーに含まれるカリウム等のアルカリ成分は、電子部品の電極や配線を腐食させたり、断線や電流の漏れ等を引き起こしたりする。

【0009】更に、ホウ酸アルミニウムウイスキーやホウ酸マグネシウムウイスキーも、強化繊維としては公知である(特開平2-166134号公報、特開平3-203961号公報等)。しかしながら、これらのウイスキーを合成樹脂に混合した場合に、該樹脂の誘電特性や熱伝導率が改善されるとの報告はない。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、合成樹脂に特定組成を有するウイスキーを特定量配合する場合には、高周波域での使用に支障をきたす程の比誘電率の上昇を伴うことなく、誘電正接を高周波域での使用に適した範囲

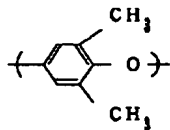
(0.001前後又はそれ以下)まで低下させることができ、その傾向は高周波域になる程一層顕著化すること、並びに、熱伝導率、耐熱性及び機械的強度をも向上させ得ることを見出し、電気・電子部品用材料、特にMHz帯域以上の高周波用の回路基板材料として極めて望ましい組成物を得ることに成功し、ここに本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に一般式 $aA_xO_y \cdot bB_zO$ 、(ここで、 $1 \leq a \leq 9$ 、 $1 \leq b \leq 9$ 、AはII価又はIII価の元素、 $x = y = 1$ 又は $x = 2$ 、 $y = 3$)で示される組成からなるウイスキーを、該樹脂及びウイスキーの合計重量を基準にして5~60%の割合で配合してなることを特徴とする電子部品用樹脂組成物に係る。

【0012】本発明で使用される熱可塑性樹脂としては、

【0013】

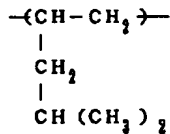
【化1】



【0014】を構造単位とするポリフェニレンエーテル及び若干のポリスチレンもしくはスチレン・ブタジエン系エラストマーを添加して耐衝撃性や成形性を改善したポリフェニレンエーテル系樹脂、メタロセン触媒を使用して構造制御することにより得られるシンジオタクチックポリスチレン、

【0015】

【化2】



【0016】を構造単位とする5-メチルペンテン樹脂、

【0017】

【化3】



【0018】を構造単位とするポリノルボルネン樹脂等の環状オレフィンを成分に含む環状ポリオレフィン、マレイミドを共重合することにより熱変形温度を高めた耐熱性ABS樹脂、1,4-ジアミノブタン/アジピン酸を縮合重合して得られるポリアミド-4,6、ヘキサメチレンジアミン及びテレフタル酸から得られるポリアミド-6T、テレフタル酸の一部をイソフタル酸もしくはアジピン酸で置き換えた変性ポリアミド-6T、ε-カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン及びテレフタル酸を共重合してなるポリアミド-6/6T、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びテレフタル酸を共重合してなるポリアミド-6,6/6T等の耐熱性ポリアミド樹脂、

20 【0019】

【化4】



【0020】を構造単位とするポリフェニレンサルファイド樹脂、

【0021】

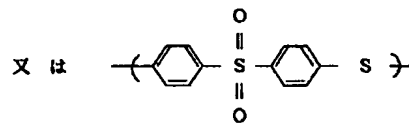
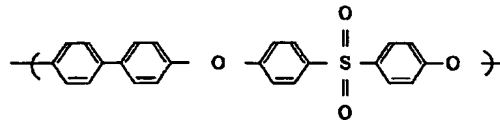
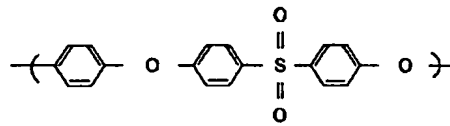
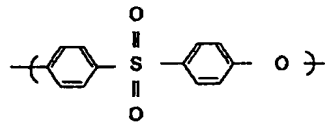
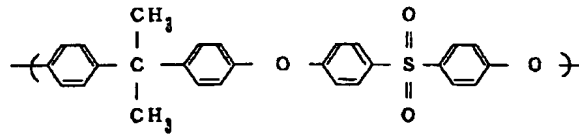
【化5】

(4)

特開平8-20671

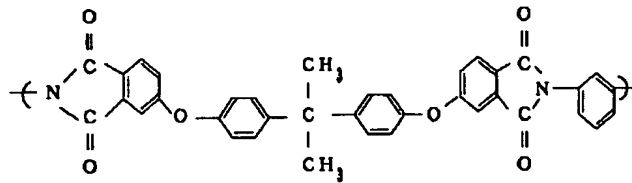
5

6



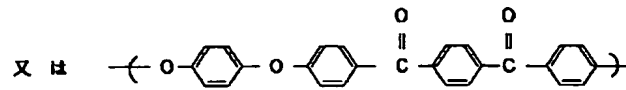
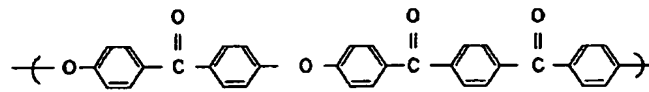
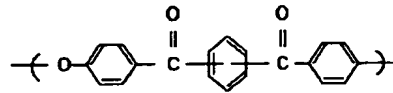
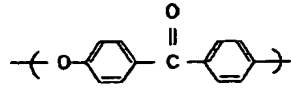
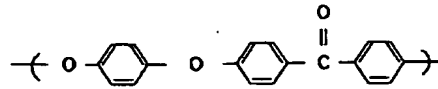
【0022】を構造単位とする芳香族ポリサルホン系樹脂、 * 【0023】

*30 【化6】



【0024】を構造単位とするポリエーテルイミド樹脂、

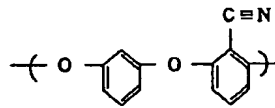
【0025】
【化7】



【0026】を構造単位とするポリエーテルケトン系樹脂、

【0027】

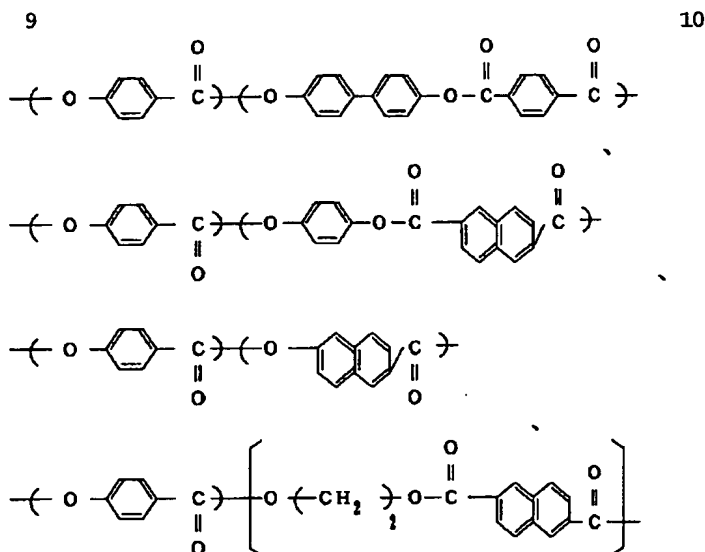
【化8】



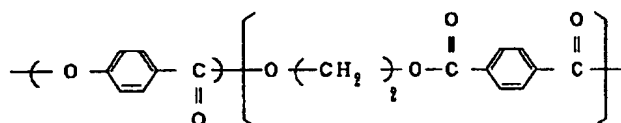
【0028】を構造単位とするポリエーテルニトリル樹脂、

【0029】

【化9】



又 は



【0030】を構造単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル樹脂、エチレン／テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルコキシビニルエーテルコポリマー等の熱溶融性フッ素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂等を例示できる。これらの中でも、ポリフェニレンエーテル系樹脂、シンジオタクチックポリスチレン、5-メチルペンテン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂、熱溶融性フッ素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂等を特に好ましく使用できる。本発明では、これらの中から1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0031】また熱硬化性樹脂としては、例えばトリアジン樹脂、ビスマレイミド・トリアジン(BT)樹脂等のトリアジン系樹脂、熱硬化変性を施した熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これらの中でもトリアジン系樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂、エポキシ樹脂等が好ましい。本発明の組成物には特にグリシジルエーテル型耐熱性多官能エポキシ樹脂に硬化剤としてフェノール樹脂の変性や触媒の選択により熱時低弾性化の図られた樹脂組成物を使用するのが望ましい。

【0032】本発明で使用される一般式 $aA_xO_y \cdot bB_zO_z$ (式中、a、b、x及びyは上記に同じ。)で

示されるウィスカーとしては、例えばAがAlであるホウ酸アルミニウムウィスカー、AがMgであるホウ酸マグネシウムウィスカー、AがNiであるホウ酸ニッケルウィスカー等が挙げられる。

【0033】ホウ酸アルミニウムウィスカーは、白色針状結晶であり、例えば、“Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. (1977)、100、28-32”、“Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 284, 192号(1955)、第47乃至51頁、特開昭63-319299号公報、特開昭63-319298号公報等多数の文献に記載されている。

【0034】ホウ酸アルミニウムウィスカーは、例えばアルミニウム水酸化物及びアルミニウム無機塩の中から選ばれた少なくとも1種と、ホウ素の酸化物、酸素酸及びアルカリ金属塩の中から選ばれた少なくとも1種とをアルカリ金属の硫酸塩、塩化物及び炭酸塩の中から選ばれた少なくとも1種の溶融剤の存在下に600~1200℃の範囲の焼成温度に加熱して反応、育成させることにより容易に製造される。

【0035】誘電正接の低下効果等を考慮すると、好ましいホウ酸アルミニウムウィスカーの具体例としては、式9Al₂O₃・2B₂O₃で示されるホウ酸アルミニウムウィスカー、式2Al₂O₃・B₂O₃で示されるホウ酸アルミニウムウィスカー等を例示できる。

【0036】式9Al₂O₃・2B₂O₃で示される

ホウ酸アルミニウムウィスカーは、真比重2.93～2.95、融点1420～1460℃のウィスカーで、焼成温度900～1200℃にて製造されたものが特に好ましい。また2Al₂O₃・B₂O₃で示されるホウ酸アルミニウムウィスカーは、真比重2.92～2.94、融点1030～1070℃のウィスカーで、焼成温度600～1000℃にて製造されたものが特に好ましい。

【0037】現在市販されているホウ酸アルミニウムウィスカーとしては、例えば式9Al₂O₃・2B₂O₃で示されるもの（アルボレックスG、四国化成工業（株）製）があり、このものの平均繊維径は0.5～1μm、平均繊維長は10～30μmである。

【0038】ホウ酸マグネシウムウィスカーも白色針状結晶で、例えばマグネシウムの酸化物、水酸化物及び無機酸塩の中から選ばれたマグネシウム供給成分と、ホウ素の酸化物、酸素酸及びそのアルカリ金属塩の中から選ばれたホウ素供給成分とを、ハロゲン化ナトリウム及びハロゲン化カリウムの中から選ばれた少なくとも1種の溶融剤の存在下に、600～1000℃の温度に加熱することにより容易に製造される。

【0039】好ましいホウ酸マグネシウムウィスカーの具体例としては、式2MgO・B₂O₃で示されるものが挙げられる。該組成のウィスカーの中でも、真比重2.90～2.92、融点1320～1360℃のウィスカーが特に好ましい。

【0040】本発明において、ウィスカーは1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【0041】本発明で使用するウィスカーの繊維径及び繊維長は、特に制限されず、得られる本発明組成物の用途、物理的特性と誘電特性とのバランス、ウィスカー自体の製造の容易さ等に応じて、広い範囲から適宜選択できるが、繊維径は通常0.05～5μm程度、好ましくは0.1～2μm程度、繊維長は通常2～100μm程度、好ましくは10～50μm程度とすればよい。

【0042】本発明で使用するウィスカーは、そのまま又は適当な大きさの顆粒にして合成樹脂に添加してもよい。ウィスカーの顆粒化には、水又は適当なバインダーを用いてもよい。

【0043】本発明で使用するウィスカーには、マトリックス樹脂との濡れ性、結合性等、ひいては本発明組成物の機械的強度を更に向上させることを目的として、カップリング剤処理を施してもよい。ここで使用されるカップリング剤としては特に制限されず従来公知のものを広く使用でき、例えば、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等を挙げることができる。この中でも、エポキシシラン、アミノシラン等のシランカップリング剤を好ましく使用できる。カップリング剤の使用量は特に制限されず、得られる組成物の用途等に応じて

適宜選択すればよいが、通常ウィスカー量の0.3～5重量%とすればよい。

【0044】上記熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対するウィスカーの配合割合としては、樹脂とウィスカーの合計重量（樹脂組成物）に対し、ウィスカーを5～60%とすることが必要である。ウィスカーが5%未満の場合には、誘電正接の低下効果、機械物性の改良効果、耐熱変形性の改良効果等が充分でなく、一方60%を越えると、熱可塑性樹脂への溶融混練や熱硬化性樹脂溶液への分散が困難になったり、この混練・分散操作の際に粘度上昇を招き、成形が著しく困難になるという欠点を生ずる。本発明では、上記ウィスカーを10～50%の割合で配合するのが望ましい。

【0045】本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、メッキ性改良のためのタルク、ピロリン酸カルシウム等の微粒子状充填剤、ガラス繊維、ミルドガラスファイバー、チタン酸カリウムウィスカー等の強化繊維、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料等の着色剤、フッ素樹脂等の潤滑性付与剤、離型改良剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤等の通常の添加剤を適宜配合することができる。

【0046】難燃剤としては特に制限されず公知のものが使用でき、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤等を挙げることができる。ハロゲン系難燃剤の具体的としては、例えばデカブロモビフェニルエーテル、ヘキサブロモビフェニル、臭素化ポリスチレン、テトラブロモビスフェノールAとそのオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等のハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化エポキシ樹脂等を挙げることができる。またリン系難燃剤としては、例えばリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサ이드等を挙げることができる。斯かる難燃剤は、使用される樹脂マトリックスが熱可塑性樹脂であるか又は熱硬化性樹脂であるかにより適宜選択して使用すればよい。また難燃助剤としても公知のものが使用でき、例えば三酸化アンチモンに代表されるアンチモン系化合物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウム等が好ましい。

【0047】本発明の樹脂組成物を製造するに当たっては、従来公知の方法を広く採用できる。例えば熱可塑性樹脂の場合は、該樹脂に必要なに応じて上記添加剤を、タンブラー又はリボンミキサー等を用いて混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練しながら途中で、ウィスカーを所定量供給混練し、ペレット化するのが最適である。また、熱硬化性樹脂の場合には、スーパーミキサー又はニーダーに、未硬化の樹脂を入れ、ウィスカー及び必要に応じて添加剤を混合した後、最後に硬化剤、触媒を入れてペースト状で取り出すのが一般的である。

【0048】本発明組成物は、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、注型成形等の公知の方法に従って、所

望の形状の成形品とすることができる。

【0049】本発明組成物を用いて、例えば、回路基板を製造するには、公知の方法が採用できる。例えば、本発明組成物の成形品に必要に応じてエッチングを施したり及び／又は銅等の金属箔を貼着又はメッキした後、その表面に回路を形成すればよい。回路の形成は、例えば、メッキ、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、印刷等の公知の方法に従って行なうことができる。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、低比誘電率、低誘電正接、高耐熱性及び高機械的強度を兼備し、電気・電子機器の回路基板材料、特に高周波用の回路基板材料として好適に使用し得る電子部品用樹脂組成物が提供される。また本発明の樹脂組成物は良好な熱伝導性を有し、換言すれば放熱性にも優れるので、その点でも電気・電子機器の材料として有用である。更に本発明の樹脂組成物は、例えばチップキャリアやビングリッドアレイ等の半導体パッケージの分野、抵抗器、スイッチ、コンデンサ、ホトセンサ等のベース部品からICソケットやコネクタ等の電気・電子機器部材の材料としても応用が期待される。

【0051】

【実施例】以下実施例及び比較例に基づき本発明を詳しく説明する。尚、ここに示す比誘電率及び誘電正接は、JIS K-6911、及びネットワークアナライザ（8510C、Hewlett Packard社製）を用い、空洞共振法で測定した。また引張強度はJIS K-7113、曲げ強度及び曲げ弾性率はJIS K-7*

*203、アイゾット衝撃強さ（ノッチ付き）はJIS K-7110により測定した。

【0052】実施例1～5及び比較例1～2

ポリフェニレンエーテル系樹脂として、18.6kgf/cm²の荷重下における熱変形温度が150℃のザイロンPXL-2502（旭化成工業（株）製）を用い、ウイスキー状強化材料として、9Al₂O₃・2B₂O₃の組成を持ち、繊維径0.5～1.0μm、繊維長10～30μmのアルボレックスG（四国化成工業（株）

10 製：ホウ酸アルミニウムウイスキー）及び2MgO・B₂O₃の組成を持ち、繊維径0.5～2.0μm、繊維長20～40μmのスワナイト（大塚化学（株）製：ホウ酸マグネシウムウイスキー）並びに比較の為に、K₂O・8TiO₂の組成を持ち、平均繊維径0.4μm、平均繊維長15μmのティスモード（大塚化学（株）製：チタン酸カリウムウイスキー）を15重量%又は30重量%配合したペレットを、二軸押出機（池貝鉄工（株）製、PCM45）を用いて、シリンダー温度300℃にて、PXL2502を溶融した後、各ウイスキーを、途中添加（サイドフィード）する方式にてストランドカットを行ない試作した。これらのペレットを、射出成形機（日精樹脂工業（株）製、FS-150）を用いてシリンダー温度320℃、金型温度100℃、射出圧力800kgf/cm²にて射出成形を行ない、各樹脂組成物の物性測定を行った。

【0053】その結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4	5	1	2
配 合 組 成	ポリフェニレンエーテル系樹脂	93	85	70	85	70	100	70
	ホウ酸アルミニウムウイスキー	7	15	30	—	—	—	—
	ホウ酸マグネシウムウイスキー	—	—	—	15	30	—	—
	チタン酸カリウムウイスキー	—	—	—	—	—	—	30
樹 脂 組 成 物 性	比誘電率ε [1MHz, 25℃]	2.7	2.9	3.2	2.7	2.9	2.7	4.6
	比誘電率ε [3GHz, 25℃]	2.6	2.8	3.1	2.6	2.8	2.6	4.8
	誘電正接 tanδ [1MHz, 25℃]	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0853
	誘電正接 tanδ [3GHz, 25℃]	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0982
	引張強度 (kgf/cm ²)	670	780	980	710	900	580	970
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	980	1100	1330	1020	1220	880	1420
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	35000	52000	82000	44000	67000	21000	71000
	アイゾット衝撃強度 (kgf・cm/cm)	12.3	6.7	4.2	5.5	3.7	37.1	3.0
熱変形温度 (℃)		157	165	173	164	172	150	173

【0055】表1より、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、誘電率及び誘電正接が元来非常に小さく、回路基板用のマトリックスレジンとして非常に適している（比較例1）が、耐熱性及び機械的物性を向上させるには、強化剤（ウイスキー）を充填することが有効であることが、実施例1～5及び比較例2から判る。

【0056】しかし、従来セラミックウイスキーとしてよく利用されるチタン酸カリウムウイスキーを30重量%充填すると、誘電率は4.6、誘電正接は0.0853といずれもかなり大きな値を示すのに対し、ホウ酸アルミニウムウイスキー及びホウ酸マグネシウムウイスキーは、誘電率はそれぞれ3.2、2.9、誘電正接は共に0.0001以下と、いずれも低誘電率及び低誘電正接を保持しながら、機械的物性及び熱変形温度を向上し得ることが判る。

【0057】実施例6～11及び比較例3～5
ポリエーテルイミド樹脂としてウルテム#1010-1000（日本ジーイープラスチック（株）販売）を使用し、実施例1～5と同様に押出機シリンダー温度340℃にて、またサーモトロピック液晶ポリエステルとし*20

*てベクトラC950（ポリプラスチックス（株）販売）を使用して、押出機シリンダー温度310℃にて、それぞれ樹脂組成物（ペレット）を試作した。ポリエーテルイミド樹脂組成物は、シリンダー温度370℃、金型温度120℃、射出圧力700kgf/cm²Gにて、またサーモトロピック液晶ポリエステル樹脂組成物は、シリンダー温度330℃、金型温度120℃、射出圧力800kgf/cm²Gにて射出成形を行ない、各樹脂組成物の物性測定を行なった。その結果を、ポリエーテルイミド樹脂組成物については表2に、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂については表3にそれぞれまとめて示す。尚、ここではチタン酸カリウムウイスキーとして、ポリエーテルイミド樹脂に対しては、熔融時の粘度上昇を防ぐために、サーモトロピック液晶ポリエステルに対しては、アルカリ分解を防ぐ目的で、中性のティスモN（K₂O・6TiO₂、大塚化学（株）製）を使用した。

【0058】

【表2】

		実 施 例			比 較 例		
		6	7	8	3	4	5
配 合 組 成	ポリエーテルイミド系樹脂	85	70	70	100	85	70
	ホウ酸アルミニウムウイスキー	15	30	—	—	—	—
	ホウ酸マグネシウムウイスキー	—	—	30	—	—	—
	チタン酸カリウムウイスキー	—	—	—	—	15	30
樹 脂 組 成 物 性	比誘電率 ϵ [1MHz, 25℃]	3.7	3.9	3.5	3.6	4.8	6.1
	比誘電率 ϵ [3GHz, 25℃]	3.1	3.3	2.9	3.0	5.0	6.4
	誘電正接 $\tan\delta$ [1MHz, 25℃]	0.0012	0.0003	0.0001	0.002	0.0367	0.0713
	誘電正接 $\tan\delta$ [3GHz, 25℃]	0.0015	0.0004	0.0002	0.004	0.0528	0.0841
	引張強度 (kgf/cm ²)	1200	1330	1250	1100	1160	1240
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	1740	2080	1670	1400	1520	1630
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	77000	126000	82000	28000	46000	67000
	アイゾット衝撃強度 (kgf·cm/cm)	2.5	2.7	2.6	1.8	2.5	2.3

【0059】

【表3】

		実 施 例			比 較 例		
		9	10	11	6	7	8
配 合 組 成	サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂	75	50	55	100	75	55
	ピロリン酸カルシウム粉末	—	—	20	—	—	20
	ホウ酸アルミニウムウイスカー	25	50	25	—	—	—
	チタン酸カリウムウイスカー	—	—	—	—	25	25
樹 脂 組 成 物 性	比誘電率 ϵ [1 MHz, 25℃]	3.5	3.7	3.8	3.1	5.6	5.2
	比誘電率 ϵ [3 GHz, 25℃]	3.6	3.8	3.9	3.2	5.9	5.6
	誘電正接 $\tan \delta$ [1 MHz, 25℃]	0.010	0.001	0.013	0.020	0.134	0.073
	誘電正接 $\tan \delta$ [3 GHz, 25℃]	0.002	0.001	0.003	0.004	0.158	0.092
	引張強度 (kgf/cm^2)	1970	1950	1370	990	1840	1220
	曲げ強度 (kgf/cm^2)	2080	2250	1870	1470	2050	1630
	曲げ弾性率 (kgf/cm^2)	152000	215000	151000	58000	133000	132000
	アイゾット衝撃強度 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	4.3	3.7	3.5	2.5	4.3	3.7
	熱変形温度 (℃)	245	253	248	210	245	246

【0060】表2より、ポリエーテルイミド樹脂に対しては、非晶性樹脂の為、これらウイスカーの補強効果は比較的小さいが、中でもホウ酸アルミニウムウイスカーの補強性能が大きいことが注目される。また注目すべきことは、誘電特性についてであり、チタン酸カリウムウイスカーの場合には、充填量と共に誘電率がかなり大幅に増大するのに対し、ホウ酸アルミニウムウイスカー及びホウ酸マグネシウムウイスカーの場合には、殆ど増大せず、しかも誘電正接については充填量が増える程、樹脂単独（比較例3）の場合より大きく低下し、殊に30重量%充填では、1桁も低下し、回路基板として極めて望ましい性能となることが判る。

【0061】また、表3より、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂については、結晶性樹脂の為、非晶性樹脂のポリエーテルイミド樹脂に比較して、ウイスカーの補強効果が大きい。この場合も、チタン酸カリウムウイスカーを充填すると誘電率がかなり大きくなり、誘電正接も1桁大きくなるのに対し、ホウ酸アルミニウムウイスカーを充填すると、誘電率は若干増大する程度に止ま

り、誘電正接については充填量が増える程、樹脂単独の場合より小さくなる。尚、ピロリン酸カルシウム粉末（平均粒子径約10 μm 、大平化学産業（株）製）は、サーモトロピック液晶ポリエステル樹脂のエッチング助剤として配合したものであり、チタン酸カリウムウイスカーに対しては、誘電特性を若干改良できるが、ホウ酸アルミニウムウイスカーに対しては、誘電特性を低下させる傾向がある。

【0062】実施例12～14及び比較例9～10 熱可塑性ポリイミド樹脂としてオーラムPD400（三井東圧化学（株）販売）を使用し、実施例1～5と同様に押出機シリンダー400℃にてそれぞれ樹脂組成物（ペレット）を試作した。熱可塑性ポリイミド樹脂組成物は、シリンダー温度410℃、金型温度180℃、射出圧力1000 kgf/cm^2 Gにて射出成形を行ない、物性測定を行なった。結果をまとめて表4に示した。

【0063】

【表4】

		実 施 例			比 較 例	
		12	13	14	9	10
配 合 組 成	熱可塑性ポリイミド樹脂	85	70	70	100	70
	ホウ酸アルミニウムウイスキー	15	30	-	-	-
	ホウ酸マグネシウムウイスキー	-	-	30	-	-
	チタン酸カリウムウイスキー	-	-	-	-	30
樹 脂 組 成 物 性	比誘電率 ϵ [3GHz, 25℃]	3.4	3.7	3.6	3.2	5.7
	誘電正接 $\tan \delta$ [3GHz, 25℃]	0.002	0.002	0.001	0.003	0.0112
	引張強度 (kgf/cm^2)	1000	1120	1050	710	1030
	曲げ強度 (kgf/cm^2)	1280	1630	1540	1090	1510
	曲げ弾性率 (kgf/cm^2)	59000	108000	64000	27000	62000
	アイソット衝撃強度 ($\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	1.6	1.9	1.8	1.2	1.6

【0064】実施例15及び比較例11~13

熱硬化性樹脂としてフェノール型エポキシ樹脂（EPC LON850、大日本インキ化学工業（株）製）を用い、充填剤として直径13 μm 、長さ1.5mmのEガラス短繊維（日本電気硝子繊維（株）製）、チタン酸カリウム繊維（大塚化学（株）製、ティスモード）又はホウ酸アルミニウムウイスキー（四国化成工業（株）製、アルボレックスG）を、それぞれ50重量%混入し、充分攪拌分散させた後、硬化剤として、メタキシリンジアミンを15phR（エポキシ樹脂100重量部に対して*

*15重量部）添加して、更に攪拌後、真空脱泡し、次いでテフロンシートの上に厚さ3mmのスペーサーを周囲において、流延して3時間室温に放置後、130℃で3時間熱硬化させ、曲げ強さ及び荷重たわみ温度（18.5 kgf/cm^2 荷重）をJIS K-6911、表面粗さをサーフコム 300B（（株）東京精密製）を使用して、中心線平均粗さRaでもって表示し、結果をまとめて表5に示した。

【0065】

【表5】

		実 施 例	比 較 例			
		15	11	12	13	
配 合 組 成	エポキシ樹脂	50	100	50	50	
	ホウ酸アルミニウムウイスキー	50	-	-	-	
	ガラス繊維	-	-	50	-	
	チタン酸カリウムウイスキー	-	-	-	50	
樹 脂 組 成 物 性	比誘電率 ϵ [1MHz, 25℃]	3.8	3.9	5.0	7.2	
	比誘電率 ϵ [3GHz, 25℃]	3.8	4.0	4.9	6.8	
	誘電正接 $\tan \delta$ [1MHz, 25℃]	0.0007	0.007	0.012	0.115	
	誘電正接 $\tan \delta$ [3GHz, 25℃]	0.0008	0.010	0.018	0.153	
	曲げ強さ (kgf/cm^2)	1180	530	1100	1070	
	荷重たわみ温度 (℃)	150	125	150	147	
	表面粗さ (μm)	0.3	0.2	2.3	0.2	

【0066】表5から、熱硬化性樹脂についても、誘電特性が従来使用されてきたガラス繊維よりも（勿論チタン酸カリウムウイスキーよりも）、ホウ酸アルミニウムウイスキーの方が優れ、他の強化材では、誘電率及び誘電正接が無充填より劣るに対し、ホウ酸アルミニウムウイスキーは、誘電率は同等又は若干小さく、誘電率は1 50

桁小さくなり、回路基板材料として極めて望ましい誘電特性が得られることが判る。

【0067】尚、表面粗さも、ウイスキーの特徴であるサブミクロンの表面性が得られ、銅箔の密着性、回路印刷性等で非常に有利となることも明らかになった。

This Page Blank (uspto)